

080-10476-480

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

us  
SAH  
#2

12-6-01



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 6月26日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-191744

出 願 人

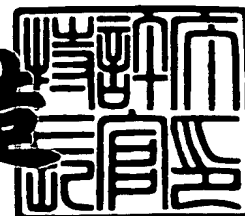
Applicant(s):

三菱マテリアルシリコン株式会社  
三菱マテリアルポリシリコン株式会社

2001年 2月23日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3011153

【書類名】 特許願

【整理番号】 J82728A1

【提出日】 平成12年 6月26日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C30B 15/00

【発明の名称】 多結晶シリコンの評価方法

【請求項の数】 3

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区大手町一丁目5番1号 三菱マテリアル  
シリコン株式会社内

【氏名】 堀 憲治

【発明者】

【住所又は居所】 三重県四日市市三田町5番地 三菱マテリアルポリシリ  
コン株式会社内

【氏名】 佐々木 剛

【特許出願人】

【識別番号】 000228925

【氏名又は名称】 三菱マテリアルシリコン株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 000169639

【氏名又は名称】 三菱マテリアルポリシリコン株式会社

【代理人】

【識別番号】 100064908

【弁理士】

【氏名又は名称】 志賀 正武

【選任した代理人】

【識別番号】 100108578

【弁理士】

【氏名又は名称】 高橋 詔男

【選任した代理人】

【識別番号】 100089037

【弁理士】

【氏名又は名称】 渡邊 隆

【選任した代理人】

【識別番号】 100101465

【弁理士】

【氏名又は名称】 青山 正和

【選任した代理人】

【識別番号】 100094400

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴木 三義

【選任した代理人】

【識別番号】 100107836

【弁理士】

【氏名又は名称】 西 和哉

【選任した代理人】

【識別番号】 100108453

【弁理士】

【氏名又は名称】 村山 靖彦

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008707

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9705383

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 多結晶シリコンの評価方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 単結晶シリコンの引き上げの原料として用いる多結晶シリコンの評価方法であって、

前記多結晶シリコンを溶解し得る薬液中に塊状もしくは片状の多結晶シリコンを浸漬させた後、前記薬液中に含有される異物の数を測定することを特徴とする多結晶シリコンの評価方法。

【請求項 2】 前記薬液中に含有される異物の数の測定に加えて、前記異物の成分分析を行うことを特徴とする請求項 1 に記載の多結晶シリコンの評価方法。

【請求項 3】 槽内に収容した薬液中に前記多結晶シリコンを浸漬させる前に、前記薬液を予め循環濾過しておくことを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の多結晶シリコンの評価方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、単結晶シリコンの引き上げの原料として用いる多結晶シリコンの評価方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来、単結晶シリコンを製造する方法の一つとして、チョクラルスキー法（以下、CZ法と称する）が知られている。このCZ法は、無転移あるいは格子欠陥が極めて少ない状態で大口径、高純度の単結晶が容易に得られるといった利点を有している。

【0003】

CZ法では、まず最初に超高純度の多結晶シリコン片を洗浄した後、石英ルツボに入れて加熱炉で溶解させる。このとき同時に、微量の導電型不純物（添加剤またはドーパ剤という）を必要量だけ添加する。例えば、ボロン（B）の添加に

よりP型結晶を、リン（P）やアンチモン（Sb）の添加によりN型結晶を得ることができ、不純物の添加量によって結晶の抵抗率をコントロールすることができる。

#### 【0004】

次に、このシリコン融液にワイヤで吊り下げられた種結晶（単結晶）を接触させ、回転させつつ徐々に引き上げて単結晶を成長させる。この際の温度や引き上げ速度の条件を調整することで、種々の直径や特性を有する単結晶を作り出すことができる。成長した結晶は種結晶と同様、完全な単結晶となる。そして、原料に使用する多結晶シリコン中に含まれる異物が少ない程、生成される単結晶シリコンは有転移化しにくいことになる。

#### 【0005】

##### 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、元々の多結晶シリコン自体は超高純度であったとしても、製造した多結晶シリコンをある程度の大きさに破碎した際に、片状となった多結晶シリコンの表面に金属粉等のパーティクル（異物）が付着することがある。また、運搬の際などに微細な樹脂片等が付着することもある。したがって、単結晶シリコンの製造メーカーが原料供給元から多結晶シリコンを入荷した時点では、多結晶シリコン片の表面に微細な金属粉や樹脂片が微量付着している場合がある。そのため、多結晶シリコンを使用する前に洗浄を行うが、洗浄を行ってもパーティクルの数が完全にゼロになるわけではなく、ある程度残留する分がある。

#### 【0006】

ここで、多結晶シリコン片の表面に付着したこれらパーティクルは、引き上げ後にできた単結晶シリコン中に結晶欠陥等を発生させる原因となるため、当然ながらできるだけ清浄な多結晶シリコン片を用いることが要求される。ところが、多結晶シリコン表面のパーティクル数には原料供給元や製品のロットによってもバラツキがあるため、多結晶シリコンの使用前にその製品毎にパーティクル数を評価して、使える多結晶シリコンを選別したり、用途によって使い分けるための目安にしたい、という要求がある。

#### 【0007】

しかしながら、従来は、入荷した各多結晶シリコンを用いて実際に単結晶の引き上げを行い、出来上がった単結晶シリコンで結晶欠陥等の欠陥密度を評価し、その結果から逆に多結晶シリコンの品質評価を行っていたのが現状であった。したがって、評価結果のフィードバックが遅くなり、上述した多結晶シリコンの選別や使い分け等への柔軟な対応が難しかった。

【 0 0 0 8 】

本発明は、上記の課題を解決するためになされたものであって、実際に単結晶の引き上げを行うことなく、原料多結晶シリコン中に含まれる異物の程度を有効に評価し得る方法を提供することを目的とする。

【 0 0 0 9 】

【課題を解決するための手段】

上記の目的を達成するために、本発明の多結晶シリコンの評価方法は、多結晶シリコンを溶解し得る薬液中に塊状もしくは片状の多結晶シリコンを浸漬させた後、前記薬液中に含有される異物の数を測定することを特徴とするものである。

【 0 0 1 0 】

本発明の多結晶シリコンの評価方法においては、塊状もしくは片状の多結晶シリコンを前記薬液中に浸漬させると、多結晶シリコンの表面が溶解すると同時にシリコン表面に付着または含有された異物が薬液中に浮遊した状態となる。そこで、例えば異物を含有した薬液の一部をサンプリングし、パーティクルカウンター等の検査機器を用いて一定量の薬液中に含有される異物の数を測定することができる。

【 0 0 1 1 】

このように、本発明の多結晶シリコンの評価方法によれば、実際に単結晶の引き上げを行うことなく、原料多結晶シリコン中の異物の量を予め評価することができる。その結果、従来に比べて評価結果のフィードバックが早くなり、例えば多結晶シリコンの選別や用途に応じた使い分け等の対応を容易に行うことができる。

【 0 0 1 2 】

そして、薬液中に含有する異物の数の測定に加えて、異物の成分分析を行うよ

うにしてもよい。

そうすることによって、異物数の評価のみならず、異物の種類の同定を行うことができ、多結晶シリコン片に異物が付着する原因を調べる手掛かりにもなるので、それに応じて対策をとることによってさらに清浄な原料多結晶シリコンを得ることができる。

#### 【 0 0 1 3 】

また、槽内に収容した薬液中に多結晶シリコンを浸漬させる前に、薬液を予め循環濾過しておくことが望ましい。

例えば薬液を槽内に収容した状態で多結晶シリコンを浸漬させるような場合、多結晶シリコンを浸漬させる前に薬液を予め循環濾過しておくこと、初期状態の薬液を清浄な状態にすることができ、異物数の測定を正確に行うことができる。

#### 【 0 0 1 4 】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明の一実施の形態である多結晶シリコンの評価方法について図 1 を参照して説明する。

まず、図 1 (a) に示すように、評価すべき多結晶シリコン片 1 を一定量（例えば 5 k g）準備する。この多結晶シリコン片 1 は、例えば塊状でもよいし、ペレット状（片状）でもよく、特に形状は問わない。

#### 【 0 0 1 5 】

次に、図 1 (b) に示すように、上記の多結晶シリコン片 1 をポリエチレン製、テフロン製等のカゴ 2 に収容する。このカゴ 2 は、次工程でエッチング液中に晒されるため、使用するエッチング液に侵されない材質のものを必要がある。

#### 【 0 0 1 6 】

次に、図 1 (c) に示すように、上記の多結晶シリコン片 1 を収容したカゴ 2 をエッチング液 3 を入れたエッチング槽 4 内に浸漬する。ここで用いるエッチング液 3 は多結晶シリコンを溶解し得るものであり、例えばフッ硝酸を用いることができる。なお、本実施の形態のエッチング槽 4 にはポンプ 5、フィルタ 6 等の循環濾過設備が備えられており、カゴ 2 を浸漬する前にエッチング液 3 を予め循

環濾過しておく（パーティクルフリー状態）。

【 0 0 1 7 】

次に、循環濾過を停止し、カゴ 2 を数回エッチング槽 4 から出し入れした後、エッチング槽 4 から引き上げる。その後、ポリエチレン製、テフロン製等の任意の容器 8 にエッチング液 3 をサンプリングする。この時、サンプリングした液中に多結晶シリコンの微粒や粉末が含まれる。またこの際、容器 8 を密閉したチャンバー 9 内に収容するとともに、真空ポンプ 1 0 を使用してチャンバー 9 内を真空引きすることにより、容器 8 内にエッチング液 3 を吸引する（クリーンサンプリング）。

【 0 0 1 8 】

そして、サンプリングした液を一定時間（例えば数日）放置し、多結晶シリコンの微粒や粉末が全て溶解した時点で液中パーティクルカウンター 7 に向け、一定量の液中のパーティクル数を測定する。ここでは、多結晶シリコンの微粒や粉末はエッチング液 3 に溶けるため、多結晶シリコンの微粒や粉末の内部に含有していたパーティクルのみがカウントされる。この方法によれば、測定の高効率化を図ることができる。

【 0 0 1 9 】

また同時に、走査型電子顕微鏡（Scanning Electron Microscopy, S E M）、エネルギー分散型 X 線分光法（Energy Dispersive X-ray spectroscopy, E D X）等の手法を用いてパーティクルの成分分析を行ってもよい。これにより、ただ単にパーティクル数の評価のみならず、パーティクルの種類の同定を行うことができ、このパーティクルが例えばアルミナ、カーボン、塩化ビニル系樹脂、ポリエチレン系樹脂、テフロン系樹脂、超硬合金等からなることがわかる。

【 0 0 2 0 】

もしくは、図 2（a）、（b）に示すように、上記と同様、多結晶シリコン片 1 を収容したカゴ 2 をエッチング液 3 を入れたエッチング槽 4 内に浸漬した後、一定時間放置し、図 2（c）に示すように、液中パーティクルカウンター 7 を用いてエッチング槽 4 内のエッチング液 3 を直接測定してもよい。

【 0 0 2 1 】



このように、本実施の形態の多結晶シリコンの評価方法によれば、実際に単結晶の引き上げを行うことなく、原料多結晶シリコンに含まれる異物の量を予め評価することができる。その結果、従来に比べて評価結果のフィードバックが早くなり、例えば、原料多結晶シリコンの選別や用途に応じた使い分け等の対応を容易に行うことができる。

#### 【0022】

さらに異物の成分分析を行えば、原料多結晶シリコン片に異物が付着する原因を調べる手掛かりにもなるので、より清浄な原料多結晶シリコンを得ることができる。また、本実施の形態では、エッチング液3中に多結晶シリコンを浸漬させる前にエッチング液3を予め循環濾過するようにしているため、元々のエッチング液を清浄な状態に維持することができ、異物数の測定がより正確になる。

#### 【0023】

なお、本発明の技術範囲は上記実施の形態に限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲において種々の変更を加えることが可能である。例えば本実施の形態においては、エッチング液としてフッ硝酸を例示したが、その他、多結晶シリコンをエッチングし得る液であれば、他の薬液を用いてもよい。また、エッチング槽等の構成や具体的な評価方法についても、上記実施の形態に限ることなく適宜変更が可能である。

#### 【0024】

##### 【実施例】

次に、本発明の方法を用いて得られた実際の評価データについて説明する。

評価対象の原料多結晶シリコンとして、サンプルA、B、Cの3種類を準備した。そして、上記実施の形態の方法を用いて各サンプルにおける液中のパーティクル数を測定した結果を図3に示す。液中パーティクルカウンターでは、パーティクルの大きさ毎に数をカウントできるようになっており、例えば0.2～5  $\mu$ mの大きさのパーティクルで比較すると、液1  $\times$  10<sup>-2</sup> L（リットル）あたり、Aが8000個、Bが2500個、Cが15000個であった。

#### 【0025】

これに対して、各サンプルA、B、Cに対応する原料多結晶シリコンを用いて

実際に引き上げを行い、できあがった各単結晶シリコンのフリー化率を測定した結果を図4に示す。単位体積あたりの単結晶シリコン中のフリー化率は、Aが70%、Bが77%、Cが60%であった。なお、「フリー化率」とは、無転移単結晶化率のことである。

【0026】

すなわち、各サンプルA、B、Cにおける液中のパーティクル数が、作成した単結晶シリコン中のフリー化率（欠陥密度）に対応していることが確認できた。これにより、本発明の方法を用いれば、原料多結晶シリコンを確実に評価できることが実証された。

【0027】

【発明の効果】

以上、詳細に説明したように、本発明の多結晶シリコンの評価方法によれば、実際に単結晶の引き上げを行うことなく、原料多結晶シリコンの異物の量を予め評価することができる。その結果、従来に比べて評価結果のフィードバックが早くなり、例えば、多結晶シリコンの選別や用途に応じた使い分け等の対応を容易に行うことができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の一実施の形態の多結晶シリコンの評価方法を説明するための図である。

【図2】 多結晶シリコンの他の評価方法を説明するための図である。

【図3】 本発明の実施例の各サンプルにおける液中のパーティクル数を測定した結果を示すグラフである。

【図4】 同、各サンプルに対応する原料多結晶シリコンから得られた各単結晶シリコン中のフリー化率を測定した結果を示すグラフである。

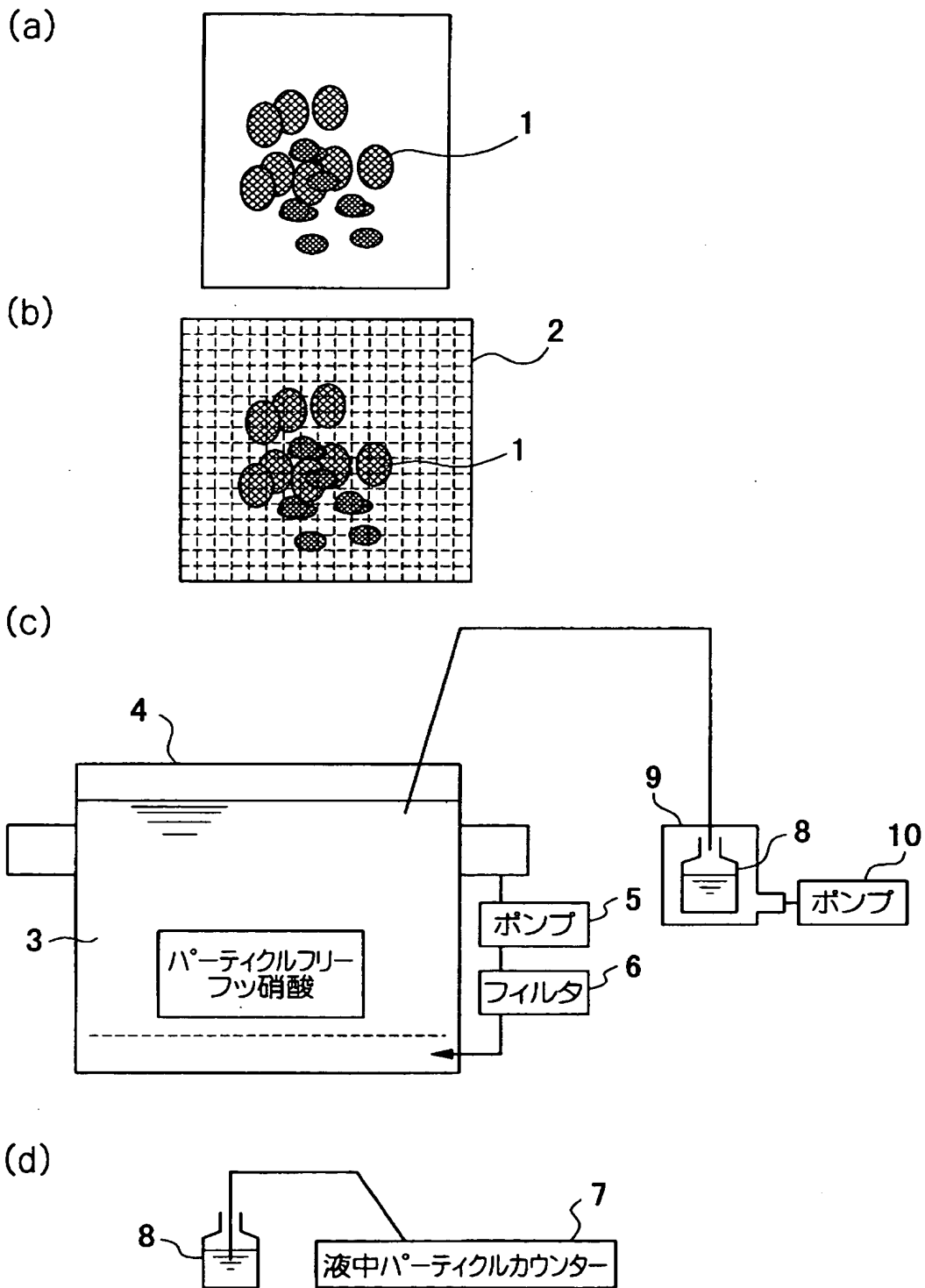
【符号の説明】

- 1 多結晶シリコン片
- 2 カゴ
- 3 エッチング液
- 4 エッチング槽

- 5 ポンプ
- 6 フィルタ
- 7 液中パーティクルカウンター
- 8 容器
- 9 チャンバー
- 1 0 真空ポンプ

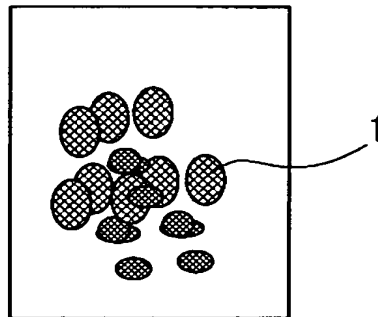
【書類名】 図面

【図 1】

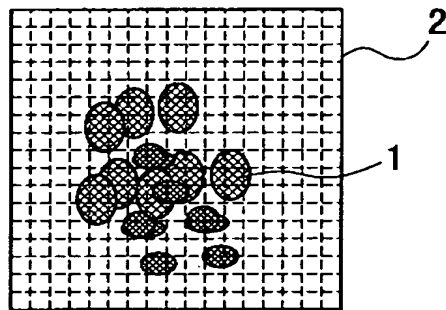


【図 2】

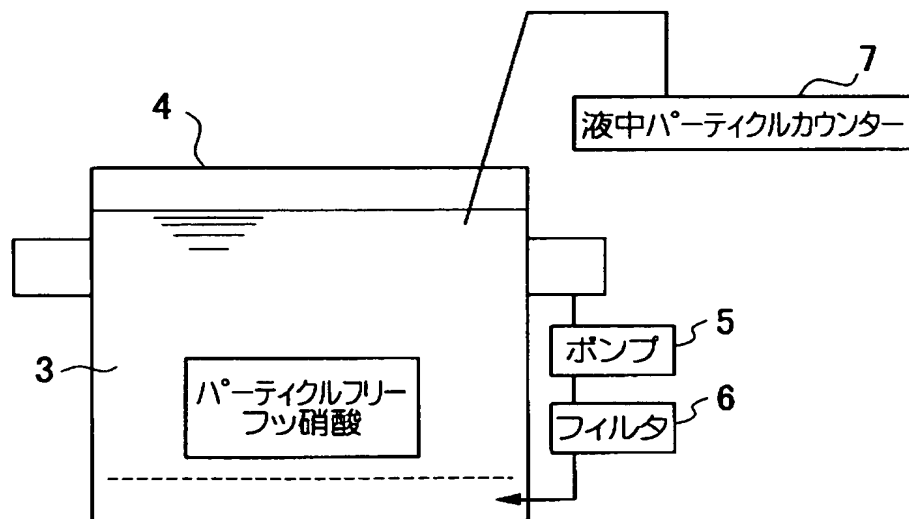
(a)



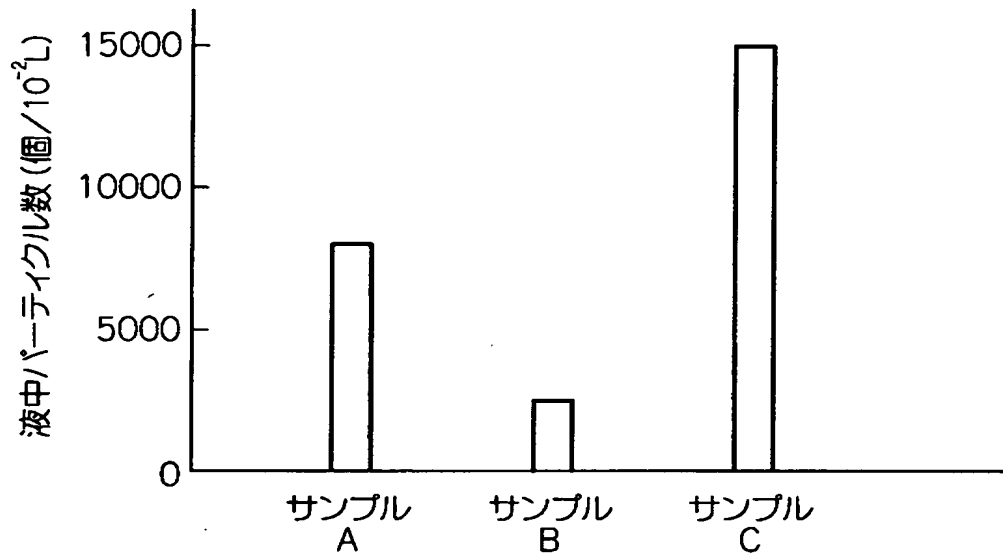
(b)



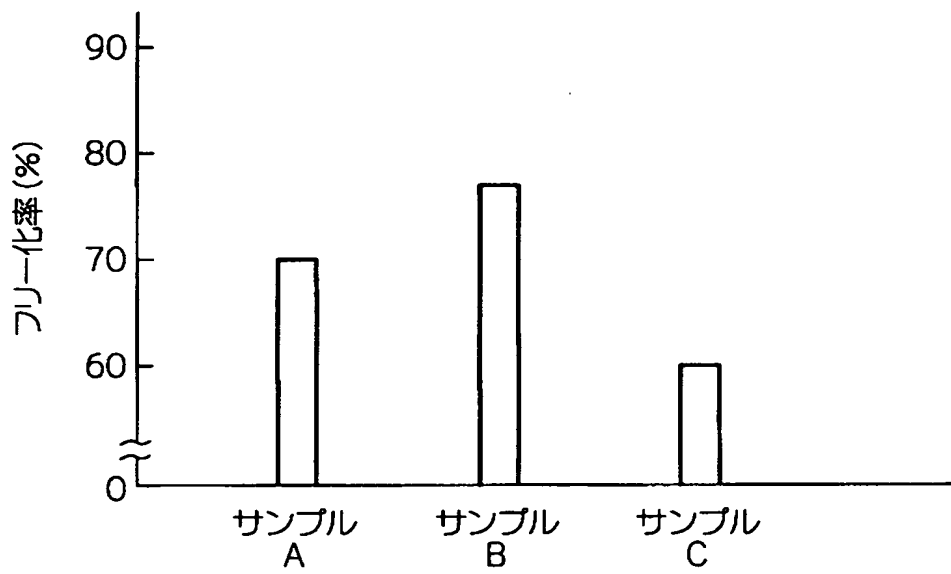
(c)



【図 3】



【図 4】



【書類名】            要約書

【要約】

【課題】    実際に単結晶の引き上げを行うことなく、原料多結晶シリコン中に含まれる異物の程度を有効に評価し得る方法を提供する

【解決手段】    一定量の多結晶シリコン片 1 をカゴ 2 に收容し、このカゴ 2 をエッチング液 3 を入れたエッチング槽 4 内に浸漬する。その後、エッチング槽 4 から引き上げ、エッチング液 3 をサンプリングした後、サンプリングした液を一定時間放置して多結晶シリコンの微粒や粉末が全て溶解した時点で液中パーティクルカウンター 7 にか、一定量の液中のパーティクル数を測定する。

【選択図】            図 1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2000-191744
受付番号	50000799888
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成 12 年 6 月 27 日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	000228925
【住所又は居所】	東京都千代田区大手町一丁目 5 番 1 号
【氏名又は名称】	三菱マテリアルシリコン株式会社

【特許出願人】

【識別番号】	000169639
【住所又は居所】	三重県四日市市三田町 5 番地
【氏名又は名称】	三菱マテリアルポリシリコン株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】	100064908
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場 3 丁目 23 番 3 号 ORビ ル 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】	志賀 正武

【選任した代理人】

【識別番号】	100108578
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場 3 丁目 23 番 3 号 ORビ ル 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】	高橋 詔男

【選任した代理人】

【識別番号】	100089037
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場 3 丁目 23 番 3 号 ORビ ル 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】	渡邊 隆

【選任した代理人】

【識別番号】	100101465
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場 3 丁目 23 番 3 号 ORビ ル 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】	青山 正和

次頁有



認定・付加情報（続き）

【選任した代理人】

【識別番号】 100094400  
【住所又は居所】 東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビ  
ル 志賀国際特許事務所  
【氏名又は名称】 鈴木 三義

【選任した代理人】

【識別番号】 100107836  
【住所又は居所】 東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビ  
ル 志賀国際特許事務所  
【氏名又は名称】 西 和哉

【選任した代理人】

【識別番号】 100108453  
【住所又は居所】 東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビ  
ル 志賀国際特許事務所  
【氏名又は名称】 村山 靖彦

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000228925]

1. 変更年月日 1994年12月28日  
[変更理由] 住所変更  
住 所 東京都千代田区大手町一丁目5番1号  
氏 名 三菱マテリアルシリコン株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000169639]

1. 変更年月日	1998年 1月28日
[変更理由]	名称変更
住 所	三重県四日市市三田町5番地
氏 名	三菱マテリアルポリシリコン株式会社